

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-284181

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/028  
C08G 61/12  
H01G 9/08

(21)Application number : 2000-094456

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : NOGAMI KATSUNORI

## (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid electrolytic capacitor that can prevent swelling and deterioration of electrical characteristics.

**SOLUTION:** A capacitor element is formed by winding an anode foil and a cathode foil each having an oxide film layer on the surface thereof via a separator made of a nonwoven fabric containing vinylon fabric as a main body and subjected to restoration conversion treatment. Then, a solid electrolytic layer composed of PEDT is formed on this capacitor element.

Subsequently, the capacitor element is coated with resin on the surface thereof and inserted into a cylindrical outer case having bottom formed using an aluminium-manganese alloy or an aluminium-magnesium alloy. The opening is sealed with rubber through drawing, to form a solid electrolytic capacitor.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-284181

(P2001-284181A)

(43)公開日 平成13年10月12日(2001.10.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 G 9/028		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
C 0 8 G 61/12		H 0 1 G 9/08	F
H 0 1 G 9/08		9/02	3 3 1 F
			3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願2000-94456(P2000-94456)	(71)出願人	000228578 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
(22)出願日	平成12年3月30日(2000.3.30)	(72)発明者	野上 勝憲 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内
		(74)代理人	100081961 弁理士 木内 光春 Fターム(参考) 4J032 BA03 BB01 BC01

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ

## (57)【要約】

【課題】 リフロー半田時の膨れ及び電気的特性の悪化を防止することができる固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔を、ビニロン繊維を主体とするビニロン不織布からなるセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成を行った後、このコンデンサ素子にP E D Tからなる固体電解質層を形成する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆した後、アルミニウム-マンガ合金、あるいはアルミニウム-マグネシウム合金を用いて形成した有底筒状の外装ケースに挿入し、開口部を絞り加工によってゴム封口して固体電解コンデンサを形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、該コンデンサ素子に3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤を含浸して、前記コンデンサ素子の両電極箔間にポリエチレンジオキシチオフェンからなる固体電解質を形成すると共に、有底筒状の外装ケースに収納してなる固体電解コンデンサにおいて、

前記外装ケースが、アルミニウム合金より構成されていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 前記アルミニウム合金が、アルミニウム-マンガン合金であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記アルミニウム合金が、アルミニウム-マグネシウム合金であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解コンデンサに係り、特に、リフロー半田時の膨れ及び電気的特性の悪化の防止を図った固体電解コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【0003】この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンや7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン(以下、PEDTと記す)に着目した技術(特開

平2-15611号公報)が存在している。

【0005】このような巻回型のコンデンサ素子にPEDTからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作製される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する(化成)。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなるが、その表面にはエッチング処理を施すのみである。

【0006】次に、以上のようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔とエッチングピットのみが形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3, 4-エチレンジオキシチオフェン(以下、EDTと記す)と酸化剤溶液をそれぞれ吐出して、コンデンサ素子内でEDTの重合反応を促進し、PEDTからなる固体電解質層を生成する。

【0007】その後、コンデンサ素子を外装ケースに挿入し、外装ケース内にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を付着して熱硬化させることによって、コンデンサ素子の外周に外装樹脂を被覆し(樹脂封止)、固体電解コンデンサを完成する。なお、このように樹脂封止を行うと、酸化皮膜層が損傷して漏れ電流特性が低下するため、樹脂封止後に、コンデンサ定格電圧に応じた電圧を印加して高温のエージングを行うことにより酸化皮膜層を修復し、特性の向上を図っている。

【0008】ところで、上記のような従来の固体電解コンデンサにおいては、一般に、外装ケースの材料として、純度の高いアルミニウム材料(例えば、JIS A1070)が用いられている。また、固体電解コンデンサ用のセパレータとして、従来の紙、ガラスペーパー等より良好な体積効率が得られるビニロン繊維を主体とするセパレータが用いられている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような、セパレータとしてビニロン繊維を用い、純度の高いアルミニウム材料からなる外装ケースを用いた従来の固体電解コンデンサには、以下に述べるような問題点があった。

【0010】すなわち、上記のような固体電解コンデンサをプリント基板に実装するために、近年は、環境への影響を考慮して、鉛を使用しない半田が用いられている。このような鉛を使用しない半田は、従来の鉛を使用した半田よりも融点が高い。そのため、このような鉛を使用しない半田を用いる場合には、半田リフロー炉でのリフロー条件も、より高温のものとなってきている。すなわち、従来の鉛を使用した半田においては、リフロー条件が200℃で30秒、最高到達温度が240℃であ

ったものが、鉛を使用しない半田では、リフロー条件が220℃で40秒以上、最高到達温度が270℃程度にまでなってしまう。このように、リフロー条件が厳しいものになることによって、外装ケースに膨れが発生する場合があった。

【0011】また、このような外装ケースの変形に伴って、変形応力が加締め部にまで及び、電極タブの位置が初期の位置からずれてしまい、その結果、電極タブと電極箔との接続部にまで機械的ストレスが加わり、結果として、LCの増大等の電気的特性の悪化を招いていた。

【0012】本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、リフロー半田時の膨れ及び電気的特性の悪化を防止することができる固体電解コンデンサを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、リフロー半田時の膨れ及び電気的特性の悪化を防止することができる固体電解コンデンサについて鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明者は、従来の外装ケースを用いた固体電解コンデンサをプリント基板に実装するために、半田リフロー炉を通過させた場合に、外装ケースに膨れが生じた原因について種々の検討を行った結果、以下の結論に達したものである。

【0014】本発明者は、まず、膨れの原因が電解質にある可能性について検討したが、固体電解コンデンサは、内部に電解液を用いたものではないため、電解液の電気分解等によるガス発生は起こりにくく、電解質に起因してケース内部の圧力が上昇して外装ケースが膨れるという可能性は低いことが判明した。

【0015】一方、上述したように、近年、鉛を使用しない半田を用いるようになったことに伴って、半田リフロー炉でのリフロー条件が厳しいものになったことも、外装ケースに膨れが発生する大きな原因であると考えられる。

【0016】次に、本発明者は、膨れの原因がセパレータとして用いたビニロン繊維にある可能性について検討した結果、以下の結論に達した。すなわち、セパレータとしてビニロン繊維を用いた場合には、半田リフロー炉を通過させた時にビニロン繊維が高温状態で晒されて、コンデンサ素子内に残存する酸化剤と反応し、酸化反応や脱水反応を起こし、ひいてはビニロン繊維の炭化が進行する。このような脱水反応による水分の発生や、ビニロン繊維の炭化による二酸化炭素、水素の発生により、電解コンデンサの外装ケースの内圧が上昇し、外装ケースが変形したものと考えられる。なお、本発明者は、他のセパレータについても検討した結果、セパレータとしてビニロン繊維を用いた場合に限らず、コンデンサ素子内に残留した酸化剤が高温状態で晒されることにより、

セパレータと反応してガスを発生する可能性があることが判明した。

【0017】また、上記のような外装ケースの変形に伴って、変形応力が加締め部にまで及び、電極タブの位置が初期の位置からずれてしまい、その結果、電極タブと電極箔との接続部にまで機械的ストレスが加わり、結果として、LCの増大等の電気的特性の悪化を招いたと考えられる。

【0018】そこで、本発明者は、より強度の高い外装ケースを得るべく、その材質について種々検討した結果、外装ケースとして、アルミニウム-マンガン合金あるいはアルミニウム-マグネシウム合金を用いた場合に、良好な結果が得られることが判明したものである。

【0019】（外装ケースの材質）上記アルミニウム-マンガン合金としては、例えば、JIS A3003材を用いることが望ましい。このように、アルミニウムにマンガンを添加することにより、純アルミニウムの加工性、耐食性を低下させることなく、外装ケースの強度を増加させることができるからである。

【0020】また、上記アルミニウム-マグネシウム合金としては、例えば、JIS A5052材を用いることが望ましい。このJIS A5052材は、中程度のマグネシウムを含有するものであり、中程度の強度を持つ材料として有効であるため、外装ケースの強度を増加させることができるからである。

【0021】（セパレータ）本発明で用いられるセパレータは、繊維径が3.0~12.0μmのビニロン繊維を所定のカット長の短繊維とし、所定のバインダーを用いて、任意の手段により不織布としたものである。なお、このセパレータとしては、坪量が5~30g/m<sup>2</sup>、厚さが10~200μm、密度が0.1~0.56g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

【0022】（EDT、酸化剤）また、コンデンサ素子に含浸するEDTとしては、EDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1:1~1:3の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。前記揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。また、酸化剤としては、ブタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄を用いる。この場合、ブタノールとパラトルエンスルホン酸第二鉄の比率は任意で良いが、本発明においては30~50%溶液を用いている。なお、EDTと酸化剤の配合比は1:3~1:6の範囲が好適である。

【0023】（固体電解コンデンサの製造方法）本発明に係る固体電解コンデンサは、具体的には次の手順で製造される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなり

表面に酸化皮膜層が形成された両極電極箔をビニロン繊維等からなるセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、修復化成を行った後、このコンデンサ素子の両極電極箔間に、PEDT等からなる固体電解質層を生成する。

【0024】次に、このコンデンサ素子の表面を樹脂で被覆した後、アルミニウム-マンガン合金、あるいはアルミニウム-マグネシウム合金を用いて形成した有底筒状の外装ケースに挿入し、開口部を絞り加工によってゴム封口して固体電解コンデンサを形成する。

【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例1の外装ケースは、アルミニウム-マンガン合金であるJISA3003材を用い、実施例2の外装ケースは、アルミニウム-マグネシウム合金であるJISA5052材を用いて形成した。一方、従来例の外装ケースは、純アルミニウムであるJISA1070材を用いて形成した。また、実施例及び従来例のケースサイズはすべて $6.3\phi \times 6L$ とし、各固体電解コンデンサは、以下のようにして作成した。

【0026】（実施例1）表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に銀メッキを施した外部接続部を有する電極引き出し手段を接続し、両電極箔を繊維径が $7.5\mu m$ のビニロン繊維を主体とするビニロン不織布からなるセパレータを介して巻回して、素子形状が $5\phi \times 3L$ のコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に40分間浸漬して、修復化成を行った後、 $230^{\circ}C$ で1時間熱処理\*

\*した。続いて、このコンデンサ素子に、注入法によりEDTモノマーを含浸し、さらに酸化剤溶液として40%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、 $100^{\circ}C$ 、1時間加熱して、PEDTからなる固体電解質層を形成した。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆した後、アルミニウム-マンガン合金であるJISA3003材を用いて形成した有底筒状の外装ケースに挿入し、開口部を絞り加工によってゴム封口して固体電解コンデンサを形成した。なお、EDTモノマーと酸化剤との配合比は、1:5とした。また、この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3V、定格容量は $68\mu F$ である。

【0027】（実施例2）アルミニウム-マグネシウム合金であるJISA5052材を用いて形成した有底筒状の外装ケースを用いた。その他の条件は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

【0028】（従来例）従来の純アルミニウムであるJISA1070材を用いて形成した有底筒状の外装ケースを用いた。その他の条件は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

【0029】〔比較結果〕上記の方法により得られた実施例1、実施例2及び従来例の固体電解コンデンサについて、初期特性と、 $220^{\circ}C$ で40秒間リフロー炉に放置した後の特性を調べたところ、表1に示したような結果が得られた。なお、LC値は、 $20^{\circ}C$ 、30秒値である。

【表1】

	初期特性		リフロー炉通過後の特性		
	容量( $\mu A$ )	LC( $\mu A$ )	容量( $\mu A$ )	LC( $\mu A$ )	外装ケースの変形
実施例1	68.3	0.7	68.3	0.8	なし
実施例2	67.7	0.6	67.7	0.7	なし
従来例	68.1	0.7	68.1	3.8	膨れ

【0030】表1から明らかなように、アルミニウム合金からなる外装ケースを用いた実施例1及び実施例2においては、 $220^{\circ}C$ で40秒間リフロー炉に放置した後の特性は、初期特性とほぼ同じであった。また、リフロー炉に放置した後も、外装ケースの変形は認められなかった。

【0031】これに対して、従来の純度の高いアルミニウム製の外装ケースを用いた従来例においては、リフロー炉に放置した後のLC値は、初期特性の約5.4倍と大幅に増大した。また、外装ケースに膨れが発生した。

【0032】このように、アルミニウム合金からなる外装ケースを用いた場合には、ビニロンからなるセパレータを用いた場合でも、リフロー炉に放置した後に電気的特性の悪化は見られず、また、外装ケースの変形も防止できることが分かった。

【0033】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、リフロー半田時の膨れ及び電気的特性の悪化を防止することができる固体電解コンデンサを提供することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291643

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

(21)Application number : 2000-108024

(71)Applicant : RUBYCON CORP

(22)Date of filing : 05.04.2000

(72)Inventor : KOMATSU AKIHIKO  
OGAWARA TETSUSHI(54) ELECTROLYTE SOLUTION FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND  
ELECTROLYTIC CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte solution which is to be used in an electrolytic capacitor which has a low impedance characteristic and satisfactory frequency characteristic even at a low-temperature condition, and where a reaction of the electrolyte solution with an electrode metal can be suppressed for a long time on account of its stability, even at a high-temperature condition and whose service life is long due to less change with time lapse.

SOLUTION: This electrolyte solution contains a polyacrylamide or its derivative.